

③Int.Cl.

B 01 D 53/36
B 01 J 29/04
29/28

識別記号

102

序内整理番号

C-8516-4D
A-6750-4G
A-6750-4G※

④公開 昭和63年(1988)11月21日

号
證

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑤発明の名称	窒素酸化物を減少させる方法及びその装置					
⑥特許登録番号 昭63-90442						
⑦出願日 昭63(1988)4月14日						
優先権主張	⑧1987年4月17日 ⑨西ドイツ(DE) ⑩P3713169.9					
⑪発明者	ボルフガング・ヘルト	ドイツ連邦共和国デ-3180ボルフスブルク・ビルヘルムシニトラーゼ 1				
⑪発明者	アクセル・ケーニッヒ	ドイツ連邦共和国デ-3180ボルフスブルク21・ガルゲンカンプ 13				
⑪発明者	ロタール・ブンペ	ドイツ連邦共和国デ-5093ブルクシャイト・アムバイア-107-				
⑫出願人	バイエル・アクチエン ゲゼルシヤフト	ドイツ連邦共和国レーフエルクーゼン (香料なし)				
⑬代理人	弁理士 小田島 平吉					
最終頁に続く						

要 約 書

1. 発明の名前

窒素酸化物を減少させる方法及びその装置

2. 特許請求の範囲

1. 一般化炭素及び一種またはそれ以上の炭化水素の存在下において吸水性を有するゼオライトを含んだ触媒の上で窒素酸化物を反応させることを特徴とする全体として酸化条件下において廃ガス、好ましくは内燃機関の廃ガス中に存在する窒素酸化物を減少させる方法。

2. 排気パイプを有し過剰の熱をでる内燃機関の廃ガス中に存在する窒素酸化物減少装置において、エンジンの排気パイプの下部で且つ廃ガスが大気中に出る上部に配管された触媒を含む第1のコンバーターを有し、該触媒は第1周期の元素を含む吸水性をもったゼオライトを含有していることを特徴とする改良装置。

3. 発明の詳細な説明

本発明は廃ガス、好ましくは内燃機関の廃ガス中に含まれる窒素酸化物を、全体として酸化条件下

下において減少させる方法、及び該方法を実施するための装置に関する。ここで「全体として酸化条件下」という言葉は廃ガス中の酸化成分の和が還元成分の和よりも多いことを意味する。

従来の文献には触媒を含むゼオライトの上で酸化水素を存在させ窒素酸化物を反応させる全体として酸化条件下において廃ガス中の窒素酸化物を減少させる方法及び装置が記載されている。使用するゼオライトは周期律表の第4周期の元素を含むものと言われている。ファジャサイト型のゼオライト(ゼオライトX及びゼオライトY)またはモーテナイト型のゼオライトが好適なゼオライトとして挙げられている。

しかし上記の特定のゼオライト上における窒素酸化物の変換率は、ゼオライトが非常に酸性をもつために、廃ガス中に存在する水に非常に影響を受ける。

従って本発明の目的は自動車の廃ガスの清浄化に特に適した全体として酸化条件下の雰囲気中ににおいて水の存在下で窒素酸化物を減少させる方法、

及び有害な窒素酸化物に対し十分に高次の変換率が得られる上記方法を実施する装置に関する。

従来法の三方触媒は全体として還元条件下における窒素酸化物を減少させるために使用するには適していない。

本発明に従えばこの目的は環水性ゼオライトを含む触媒上で炭化水素の存在下において窒素酸化物を反応させることにより達成される。

ゼオライトは結晶性アルミニウム酸塩であり、SiO₄及びAlO₄の四面体網状構造から構成されている。個々の四面体構造はその頂を介して陰イオンの架橋により互いに結合しており、通路及び空洞が貫通した三次元の網状構造をつくっている。格子の内の電荷を中和するために交換可能な陽イオンが導入されている。通常のゼオライトでは同じ構造でもSiO₄対Al₄O₅の比が異なるものがある。

SiO₄対Al₄O₅の比は極性を決定し、従って特にゼオライトの吸着能力及び触媒活性を決定する。Al₄O₅に富んだゼオライトは極性のまたは分極可能な分子を選択的に吸着する。

極性ゼオライトを使用した場合に比べ、窒素酸化物の変換率に対する影響は確かに少ないことが見出された。

ゼオライト触媒上におけるNO_xの変換率の改善は、第4周期の遷移金属を標準的なイオン交換法によりゼオライトの中身導入することにより得られる。

例えば米国特許第3,702,885号及び米国特許第3,709,979号記載のペンタシル型のゼオライトは本発明の方法に特に適している。これらのゼオライトを使用すると、合成中必要に応じて SiO₄対Al₄O₅比を調節することができる。この比は詳しくは15~500、さらに詳しくは30~150である。

第4周期の元素、詳しくは鉄、パナジン、クロム、マンガン、銅、コバルト及びニッケルを選択的に互いに任意の量で導入したペンタシル型のゼオライトを用いると特に良好な結果が得られる。

環水性ゼオライト、特にペンタシル型ゼオライトを使用することにより、本発明方法はまた触媒

さてゼオライト中においてSiO₄対Al₄O₅の比が増加すると極性が減少し、ゼオライトは極性が増加する。一般にSiO₄対Al₄O₅比が15以上になると、ゼオライトは極性分子に比べ非極性分子を選択的に吸着する事実を反映して明確な親水性を示す。基本的にはゼオライト中において高いSiO₄対Al₄O₅比は次の二つの方法で達成することができる。即ちSiO₄対Al₄O₅比の高いゼオライト材料が生じるよう合成条件を選ぶか、または原料としてSiO₄対Al₄O₅比の低い（天然または合成の）ゼオライトを使用し、適当な熱的または化学的処理により格子からアルミニウムの一端を除去する。

本発明は格子の組成から見て極性を示すべき触媒活性をもったゼオライト上において、酸素及び一酸化炭素、並びに炭化水素が存在していると、窒素酸化物含量が減少するという如箇に基づいている。炭化水素は還元炭化水素として存在することが好ましい。この点に留意して本発明においてはSiに富んだ環水性ゼオライトを使用する場合、内燃機関の尾ガス中に存在する時は、Siの少ない

と通常の酸素を含む空気との混合物で動作する自動車の内燃機関からの尾ガスを浄化化するのに有利に使用することができる。通常の空気による酸素濃度の他に、燃料と空気との化学量論的混合物で動作する内燃機関からの尾ガスは高比率で窒素酸化物を含み、且つ不完全燃焼した一酸化炭素及び炭化水素(CO)を生成混合しているから、ゼオライト触媒を使用すると窒素酸化物をかなり減少させることができる。

尾ガスの組成はいくつかの因子に依存する。いわゆる貴金属(lean-burn)エンジンに対しては、例えば尾ガスはエンジンの動作点（この場合1,900／分、40Nm）及び燃料対空気の比々に依存して次の組成をもっている。

N	1.0	1.15	1.30
CO %	0.8	0.15	0.18
CO ₂ %	13.7	12.6	10.8
O ₂ %	0.7	3.0	5.5
HC ppm	800	300	350
NO _x ppm	1650	1240	250

廃ガスの水分含量はエンジン及び燃料の調整に依存して約10~13重量%である。エンジンは良好な走行挙動及び最適な燃料燃焼の他にNO_xの放出量が明確に減少する燃料対空気比で動作させることが好ましい。

通常炭化水素は化学量論的な割合を越えた燃料/空気混合物をエンジンで燃焼させるとエンジンの作動限界まで再び増加することが知られているが、廃ガスがこれを十分多量に含んでいない場合には、窒素酸化物を効果的に減少させるためには、廃ガスをゼオライト触媒に導入する前にガス状の炭化水素を燃焼ガス中に導入することも可能である。

しかし本発明方法の難くべき洞点は、実燃焼燃料/空気混合物を燃焼させることにより、本が存在しても、内燃機関の燃焼ガス中に存在する窒素酸化物が還元剤として廃ガス中に通常存在する一酸化炭素及び炭化水素、並びに揮発性炭と大部反応する点にある。

吸付界面には排気孔にゼオライト触媒が配列さ-

燃料の経済の観点からオットー型のエンジンを実燃焼混合物を用いて動作させる努力が現在行われている。このような実燃焼内燃機関の廃ガスは一酸化炭素含量が比較的低いけれど、炭化水素(EC)及び窒素酸化物の含量は1~1%の場合に比べ明らかに減少はしているが、化学量論的な燃料混合物を用いる運転に比べれば増加するので、大気汚染の立場からすればさらに減少させる必要がある。実燃焼混合物を燃焼させることにより廃ガスはまた揮発性炭を含むようになる。最後に廃ガスは水を或る程度含んでおり、その一部は水素の燃焼によって生成されたものである。

この廃ガスは次にゼオライト触媒を含む一体となった、或いは瓦状のコンバーター5の上を通り、廃ガスの中に存在する揮発一酸化炭素及び炭化水素は運転の段階と一緒に窒素酸化物と反応し、窒素酸化物、並びに揮発一酸化炭素及び炭化水素は同時に且つ一度で変換される。

内燃機関の廃ガス中に存在する炭化水素の量が窒素酸化物を過剰な水素まで減少させるには不十分

れた自動車の内燃機関が模式的に示されている。参照番号1は通常の例えればディーゼル型またはオットー(Otto)型の4気筒内燃機関を示し、参考3は吸込み用多岐管2を通じて吸込まれる空気中に燃料を導入するために吸込み用多岐管2の中に配置されている。参考番号4は内燃機関1に続く排気系であって、この中には内燃機関の廃ガスが大気中にに出る前にゆるく、或いは好ましくは一体となつた構造で配置された触媒の上を通過するように、ゼオライト含有触媒を含むコンバーター5が配置されている。参考番号6はゼオライト触媒の前方において炭化水素またはアルコールを排気パイプに導入する通常使用する付属装置を示し、参考番号7は通常の炭化触媒を含む第2のコンバーターであってこれも通常使用する付属品である。

触媒3を燃料が導入されるように調節することにより、内燃機関1は燃料対空気の比が>1の実燃焼燃料/空気混合物で作動する。このような燃料対空気の比は燃焼過程が異なるためにディーゼル・エンジンではほとんど常に存在しているが、

分な場合においてのみ、吸付界面の参考番号6で示した計量装置を取り付けることができる。この場合該装置は余分に必要な量の炭化水素またはアルコールをガスまたは液体の形で、ゼオライト触媒の前方において細かく分散して排気系に導入する。

窒素酸化物の反応によって消費されない一酸化炭素、及び燃焼による過剰の炭化水素を除去するためには、ゼオライト触媒を含むコンバーター5の後に、例えば貴金属を使用する簡単な炭化触媒から成る第2のコンバーター7を取り付けることができる。この第2のコンバーター7は、ゼオライト触媒を共通の一体となった基体の最初の部分に配置し、炭化触媒を次第に沿ってこの基体の後方に配置して第1のコンバーター5と組合わされる。

下記の実施例により本発明を示す。これらの実施例は単に例示のためのものである。(これらの実施例において特記しない限りすべての割合は重量による。)

実施例 1

実験実用の装置において、800ppmのエテン、1.6%の炭素及び1,500ppmの窒素酸化物を含むガス混合物を温度200~400℃で、空気速度約11,000/時間において、SiO₂対Al₂O₃比が約100:1のZSM5型の網で交換したAl₂O₃担持ゼオライト触媒の上に通した。この実施例において窒素酸化物含量は50%減少した。

ガス混合物中に10%の水が存在している場合、窒素酸化物の減少率は約40%であった。即ち約20%窒素酸化物の変換率が減少した。

比較のためモーデナイト網で交換したゼオライトを触媒として使用した場合、他の条件が同じで水が10%存在すると、窒素酸化物の変換率は約50%低下する。

実施例 2

実施例1のガス混合物を590℃でSiO₂対Al₂O₃比が約100:1のZSM5型のバナジウムで交換したゼオライト触媒の上に通した場合、窒素酸化物含量は約5%減少した。

の場合、窒素酸化物の減少率は約40%であった。またガス混合物中に20%の水が存在している場合、窒素酸化物の変換率は約20%に低下した。

実施例 7

実施例1のガス混合物を公知の標準三方触媒の上に通した場合、窒素酸化物の変換は忽ちなかつた。

以上本発明を実定することのない例によって説明を行つたが、本発明は本発明の精神及び範囲を逸脱することなく種々の变形を考へ得ることは明らかである。

本発明の主な特徴及び結果は以下のとおりである。

1. 一般化炭素及び一酸またはそれ以上の炭化水素の存在下において、吸水性を有するゼオライトを含んだ触媒の上で窒素酸化物を反応させる金属として酸化条件下において漏ガス、好ましくは内燃機関の漏ガス中に存在する窒素酸化物を減少させる方法。

2. 该ゼオライトは周用特許の第4周用の元素

実施例 3

実施例1のガス混合物を570~590℃でSiO₂対Al₂O₃比が約100:1のZSM5型のマンガンで交換したゼオライト触媒の上に通した場合、窒素酸化物含量は約26%減少した。

実施例 4

実施例1のガス混合物を590℃でSiO₂対Al₂O₃比が約100:1のZSM5型の鉄で交換したゼオライト触媒の上に通した場合、窒素酸化物含量は約4%減少した。

実施例 5

実施例1のガス混合物を370℃でSiO₂対Al₂O₃比が約100:1のZSM5型のクロムで交換したゼオライト触媒の上に通した場合、窒素酸化物含量は約12%減少した。

実施例 6

実施例1のガス混合物を300℃でSiO₂対Al₂O₃比が約100:1のZSM5型の網で交換したゼオライト触媒の上に通した場合、窒素酸化物含量は約50%減少した。ガス混合物中に10%の水が存在してい

る場合は、それ以上含んでいる上記第1項記載の方法。

3. ゼオライトの酸素対アルミニウムの比が15以上である上記第1項記載の方法。

4. 酸素対アルミニウムの比が15:500である上記第3項記載の方法。

5. 酸素対アルミニウムの比が30:50である上記第3項記載の方法。

6. ゼオライトがベンタシル型である上記第1項記載の方法。

7. 第4周用の元素が網である上記第2項記載の方法。

8. 水酸化水素が無鉛酸化水素である上記第1項記載の方法。

9. 排気パイプを有し過剰の酸素で動作する内燃機関の漏ガス中に存在する窒素酸化物減少装置において、エンジンの排気パイプの下部で且つ漏ガスが大気中に出る上部に配管された触媒を含む第1のコンバーターを有し、該触媒は第4周用の元素を含む吸水性をもったゼオライトを含有して

いる改良装置。

周内燃機関の上平図面である。

10. ゼオライトの硫酸アルミニウムの比が15以上である上記第9項記載の装置。

11. 硫素アルミニウムの比が15:500である上記第9項記載の装置。

12. 硫素アルミニウムの比が30:50である上記第9項記載の装置。

13. ゼオライトがベンタシル型である上記第9項記載の方法。

14. 該装置はゆるい或いは一体となった構造で配置された上記第9項記載の装置。

15. エンジンの排気パイプとコンバーターとの間にありアルコールまたは液化本素を燃ガスの中に導入する装置をさらに含む上記第9項記載の装置。

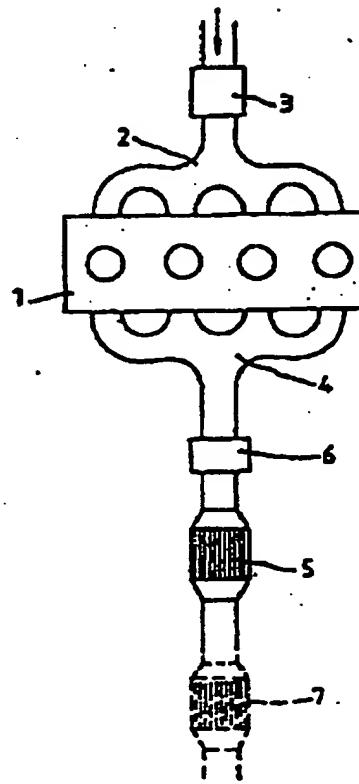
16. 第1のコンバーターの下手に配置された液化本素を含んで成る第2のコンバーターをさらに含む上記第9項記載の装置。

4. 図面の簡単な説明

該付図面は燃露コンバーターを装着した自動車

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼル
シャフト

代理人 介理士 小田島 平吉



第1頁の続き

③Int.Cl.*

B 01 J 29/34

29/35

F 01 N 3/28

登別記号

3 0.1

序内整理番号

G-7910-3G

PARTIAL ENGLISH TRANSLATION OF REFERENCE

Application Number:	90442/1988
Application Date:	April 14, 1988
Convention Priority(ies):	
Opening Number:	283727/1988
Opening Date:	November 21, 1988
Publication Number:	
Publication Date:	
Patent Number:	
Patented Date:	
Applicant(s):	Baiel akuchen gezerusyafuto
Inventor(s):	Borufugangu Heruto Akuseru Kenihhi Rotaru Puppe
International Classification:	B 01 D 53/36 B 01 J 29/04 29/28
Title of Invention	A method of reducing nitrogen oxide and a device
Number of Claim(s):	2
Remarks:	

ENGLISH TRANSLATION OF CLAIMS OF JAPANESE
PATENT APPLICATION KOKAI NO. 283727/88

1. A method of reducing nitrogen oxides existing in an exhaust gas, preferably in an exhaust gas from an internal combustion engine, which comprises reacting nitrogen oxides on catalysts containing a hydrophobic zeolite in presence of carbon monoxide and one or more kinds of hydrocarbons under an acidic condition entirely.
2. An improved device for reducing nitrogen oxides existing in exhaust gas of an internal combustion engine having an exhaust pipe and actuating by an excess oxygen, which comprises a first converter containing catalysts arranged at under-stream of the exhaust pipe of the engine and at the upper-stream of an exhaust slot, wherein said catalysts contain elements of 4th periodic group on the hydrophobic zeolite.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.